Münster.1930 № 22 Phil. Dis

Chemie

Beiträge zum Verständnis der katalytischen Wirkung des Eisens bei der Erdölsynthese

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster i. Westf.

vorgelegt von

Herbert Ritter
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Februar 1929
Dekan: Herr Prof. Dr. Münscher
Referent: Herr Prof. Dr. W. Gluud
Korreferent: Herr Geh. Rat Prof. Dr. Schenck

1930

Druck von Julius Beltz in Langensalza

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555425_0035

Die nachstehende Arbeit wurde im Januar 1927 begonnen, als durch die Veröffentlichung von F. Fischer und Tropsch [1]) die synthetische Erzeugung von Erdölkohlenwasserstoffen im Mittelpunkt des Interesses stand; die Verfasser beschrieben damals ein katalytisches Verfahren, das es gestattet, unter gewöhnlichem Druck und bei einer Temperatur zwischen zwei- und dreihundert Grad aus einem Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd Gemische von Kohlenwasserstoffen herzustellen, die den natürlich vorkommenden Erdölen ähnlich sind. Sie haben gefunden, daß sich hierfür besonders solche Katalysatoren eignen, die als Hauptbestandteil ein Metall der achten Gruppe des periodischen Systems enthalten. Die Synthese der Kohlenwasserstoffe kann man sich nach Fischer und Tropsch so vorstellen, daß sich z. B. aus dem Eisen im Katalysator und Kohlenoxyd zuerst ein Carbid bildet, dessen Zusammensetzung komplizierter als die des bekannten Eisencarbids ist. Der Kohlenstoff dieses labilen Carbides wird dann durch Wasserstoff direkt zu einem Kohlenwasserstoff mit längerer C-Kette hydriert. Auch die Möglichkeit, daß intermediär durch Reduktion des bisher bekannten Eisencarbides Methylen entsteht, und daß dieses sich, bevor eine Weiterreduktion zu Methan eintritt, zu mehrgliedrigen Kohlenstoffketten kondensiert, wird von den Verfassern erwogen.

In ihren weiteren Arbeiten, die zum Teil während dieser Untersuchungen erschienen, haben dann F. Fischer und Tropsch das Gebiet noch mehr durchforscht. So fanden sie in dem Kondensat der aus Wassergas erhaltenen „Erdölkohlenwasserstoffe“ auch noch sauerstoffhaltige Verbindungen [2]). Sie beobachteten ferner, daß bei bestimmten Katalysatoren und Temperaturen hauptsächlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe auftreten [3]). Schließlich konnten sie bei Anwendung von geringem Druck die Kondensation so weit treiben, daß Kohlenwasserstoffe entstanden, deren Molekulargewichte größer als die aller bisher bekannter Kohlenwasserstoffe sind [4]).

---

[1]) Br. Ch. 7 (1926), 97.
[2]) Br. Ch. (1926), 299.
[3]) Br. Ch. 9 (1928), 21.
[4]) Br. Ch. 8 (1927), 165.

Da die erwähnten Veröffentlichungen keine sicheren Schlußfolgerungen über die Wirkungsweise der bei der Erdölsynthese benutzten Katalysatoren zulassen, erschienen Versuche von Interesse, die den Bildungsmechanismus von Kohlenwasserstoffen aus Wassergas über Katalysatoren erklären sollten. Diesem Zweck dient die vorliegende Arbeit.

Es war naheliegend, zunächst durch Wiederholung etlicher von Fischer und Tropsch beschriebener Versuche eigenes Beobachtungsmaterial zu sammeln. Hierbei konnten grundsätzlich die in der Arbeit gemachten Angaben bestätigt werden. Obwohl das Versuchsmaterial noch durch einige Beobachtungen, die sich im speziellen Teil finden, ergänzt werden konnte, erschien es nicht ratsam, auf diesem Wege weiter die Wirkungsweise der Katalysatoren zu studieren, da die immer nur sehr geringe Ausbeute an Kohlenwasserstoffen keine eindeutigen Schlußfolgerungen hinsichtlich der Rolle, die die Katalysatoren dabei spielen, gestatteten.

Andere Forscher, deren Arbeiten während dieser Untersuchung erschienen, scheinen ebenso geringe Ausbeuten erhalten zu haben [1]). Es wurde daher dieser Weg grundsätzlich verlassen und statt dessen in eine systematische Untersuchung der einzelnen Reaktionen, die sich möglicherweise am Kontakt abspielen, eingetreten, um so aus einzelnen Teilvorgängen Aufklärung über den Gesamtmechanismus der Erdölsynthese zu bekommen. Die Untersuchungen wurden lediglich mit Eisen als Katalysatorsubstanz ausgeführt. Die interessante Tatsache, daß Fischer und Tropsch, Elvins und Erdely und Nash auch bei Kobalt gute katalytische Eigenschaften für die Erdölsynthese festgestellt haben, mußte daher leider außer Betracht bleiben. So können die folgenden Untersuchungen nur einen kleinen Beitrag liefern zur Aufklärung der Reaktionen, die zwischen einem Bodenkörper und einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff sich abspielen können.

Systematische Versuche.

Die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erfolgt nicht ohne weiteres, sondern nur in Anwesenheit z. B. von Eisen, und deshalb muß das anwesende Eisen

---

[1]) Elvins, J. Soc. of chem. Ind. (1927), 473. Erdeley und Nash, J. Soc. of chem. Ind. (1928), 219. Smith, David und Reynolds, Ind. Eng. Chem. (1928), 462.

in irgendeiner Form mitbeteiligt sein. Es ist nun bekannt, daß Eisenoxyd sowohl von Wasserstoff wie von Kohlenoxyd reduziert wird. Ferner ist bekannt, daß sich Kohlenoxyd über Eisen in Kohlenstoff und Kohlendioxyd zu spalten vermag. Dieser Kohlenstoff bleibt in irgendeiner Form in oder am Eisen, und es besteht die Möglichkeit, daß dieser Kohlenstoff von Wasserstoff reduziert und mit in die Reaktionen, die zur Erdölbildung führen, einbezogen wird. Fischer und Tropsch nehmen dies indessen nicht als wahrscheinlich an, sondern vermuten, daß ein kompliziert zusammengesetztes Carbid, ein Percarbid, der Hauptträger der Reaktion ist.

Die nachfolgende Zusammenstellung verzeichnet nur schematisch die bei Eisen hauptsächlich in Betracht kommenden Reaktionen; Zwischenstufen sind dabei nicht berücksichtigt.

1. $Fe_2O_3 + 3\,H_2 = 2\,Fe + 3\,H_2O$.
2. $Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2$.
3. $3\,Fe + 2\,CO = Fe_3C + CO_2$.

   oder allgemein

$$m\,Fe_3O_4 + (4\,m + 6\,n)\,CO \rightarrow 3\,Fe_n\,C_m + (4\,m + 3\,n)\,CO_2.$$

4. $Fe_3C + 2\,H_2 = 3\,Fe + CH_4$.

Es handelt sich also um verhältnismäßig einfache Reaktionen, die der Untersuchung durchaus zugänglich sein müßten. Beim Studium der auf diese Reaktionen bezughabenden Literatur stellte sich aber heraus, daß über den Verlauf der Reduktionen nur wenig Angaben vorliegen. Die meisten Untersuchungen beziehen sich auf die Gleichgewichte in der Gasphase und ihre Abhängigkeit von der chemischen Natur des Bodenkörpers. Bei der Erdölsynthese aber strömt das Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff über den Katalysator. Das Endergebnis hängt dabei natürlich auch von Gleichgewichten in der Gasphase ab, aber als sehr wesentlich kommt noch hinzu die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen möglichen Reaktionen. Sind z. B. zwei möglich, so wird im Endeffekt hauptsächlich die in Erscheinung treten, deren Reaktionsgeschwindigkeit ein Vielfaches der anderen ist.

Die Gleichgewichte im System Eisen-Eisenoxyd-Wasserstoff-Wasser haben Deville [1]), Preuner [2]) und in neuester Zeit Wöhler und Günther [3]) studiert. Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß bei Temperaturen um 275° die Reduktion über das Eisen-

[1]) C. r. 70 (1870), 1105, 1205; C. r. 71 (1870), 30.
[2]) Z. phys. Ch. 47 (1909), 385.
[3]) Z. Elektr. Ch. 29 (1923), 281.

oxyduloxyd direkt zu metallischem Eisen führen muß. Über die Reduktionsfähigkeit von Eisenoxyd durch Wasserstoff gibt Hilpert [1]) an, daß die Temperatur, bei der eine Reduktion beginnt, sehr abhängig ist von der Herstellungsart des Eisenoxydes. Je höher es vor der Reduktion erhitzt war, desto höher muß man auch mit der Temperatur gehen, um eine merkliche Einwirkung des Wasserstoffs konstatieren zu können. Bei der Reduktion erhält er niemals definierte Oxyde, sondern immer Gemische.

Mit den Reaktionsgleichungen 2, 3 und 4 obiger Zusammenstellung haben sich R. Schenck und seine Mitarbeiter [2]) eingehend beschäftigt. Ihre Untersuchungen beziehen sich alle auf das Kohlenoxyd-Kohlendioxydgleichgewicht und sind meist bei Temperaturen angestellt, bei denen sich bei der Erdölsynthese nur Methan bilden würde. Doch läßt sich aus ihnen schließen, daß bei 275° eine vollständige Reduktion des Eisenoxydes mit Kohlenoxyd möglich sein muß. Die Reduktion führt aber nicht zu metallischem Eisen sondern zu Eisencarbid. Aus dem Zustandsdiagramm, wie es Schenck aufgestellt hat [3]), geht hervor, daß bei Temperaturen unter 500° nur Eisenoxyduloxyd und Zementit coexistieren können. Nimmt man an, daß die Angaben von Schenck, die sich auf 500° beziehen, auch bei 275° gelten, so müßte sich die Bildung von Kohlenwasserstoffen nur über das Fe_3C abspielen. Eine einfache Vorstellung über die Entstehung von Kohlenwasserstoffen mit längerer Kohlenstoffkette bei der Hydrierung von Fe_3C kann man sich nur dann machen, wenn man die intermediäre Bildung von Methylen annimmt, oder dem Eisencarbid einen höher molekularen Zustand zuteilt als der Formel Fe_3C entspricht.

Fischer und Tropsch nehmen aber an, daß neben diesem bekannten Carbid noch andere existieren. Da Schenck schon die Existenz von Percarbiden vermutet hat [4]) und auch Mittasch, Kuss und Emert [5]) bei dem thermischen Abbau von komplexen Eisencyaniden zu dem Schluß kommen, daß noch andere Eisencarbide existieren müssen, glaubte ich auch nach einem neuen Carbid suchen zu müssen. Da weiter bei der Erdölsynthese Sauerstoff und Wasserdampf nicht ausgeschlossen zu werden brauchen, also keine Kontaktgifte sind, wurde zunächst einmal

---

[1]) Ber. 44 (1911), 1608.
[2]) Z. f. anorg. Ch. 164 (1927), 145, 313; 166 (1927), 113; 171 (1928), 239.
[3]) Z. f. anorg. Ch. 167 (1927), 318.
[4]) Stahl und Eisen 46 (1926), 674.
[5]) Z. f. anorg. Ch. 170 (1928), 211.

die Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff bzw. Kohlenoxyd untersucht.

Bisher war nur von Eisen als Kontakt- oder Bodenkörper die Rede. Bei der Erdölsynthese sind aber besser Gemische von Eisen mit Oxyden oder anderen Metallen anzuwenden. Deshalb schien es angebracht, die Untersuchung gleich auch auf Eisenoxyde mit Zuschlägen zu beziehen, wie sie bei den Versuchen zur Erdölsynthese angewandt worden waren.

Zur Untersuchung dieser Reaktionen lassen sich zwei Wege einschlagen. Den ersten hat Schenck beschritten. Er sucht die Kohlenoxyd-Kohlendioxydgleichgewichte auf und schließt aus ihnen auf die Zusammensetzung des Bodenkörpers. Aus der Geschwindigkeit, mit der sich ein solches Gleichgewicht einstellt, ließen sich dann eventuell auch Schlüsse ziehen auf die Aktivität des untersuchten Bodenkörpers.

Der zweite besteht darin, daß man Kohlenoxyd bzw. Wasserstoff über den Bodenkörper leitet, seine Gewichtsveränderung in der Zeiteinheit bestimmt, und diese zum Maßstab für die Aktivität jeder untersuchten Bodensubstanz nimmt. Eine Veränderung der chemischen Struktur des Bodenkörpers würde sich dann in einer Veränderung der Reduktionsgeschwindigkeit bemerkbar machen.

Schenck gibt an, daß die Einstellung der Gleichgewichte bei den niederen Temperaturen (seine Messungen tiefster Temperatur sind bei 300° ausgeführt) sich außerordentlich langsam vollzieht. Trotzdem habe ich versucht in einer kleinen Apparatur, die der von Schenck beschriebenen ungefähr nachgebildet war, Gleichgewichte bei 275° aufzusuchen. Aber die Druckabnahmen, die durch Kohlung des Bodenkörpers zu erwarten waren, müssen so klein gewesen sein, daß die Undichtigkeiten der Apparatur eine einigermaßen genaue Messung unmöglich machten. Deshalb wurde für diese Arbeit die Methode des Überleitens gewählt. Sie gestattet es, rasch und zuverlässig zahlreiche Bestimmungen in einer verhältnismäßig einfachen Apparatur auszuführen. Auf die Bestimmung von Gleichgewichten mußte dabei natürlich ganz verzichtet werden. Aber die Methode hat für den vorliegenden Zweck noch den Vorteil, daß ihre Versuchsbedingungen sehr denen der Erdölsynthese angenähert sind und schon deshalb die Zulässigkeit eines direkten Analogieschlusses in Aussicht zu stellen schienen.

Bei der Ausarbeitung der Methode mußte nun besonders auf die außerordentlich große Sauerstoffempfindlichkeit der untersuchten Eisenoxyde Rücksicht genommen werden. Sie

sind in allen Stadien der Reduktion so pyrophor, daß eine Wägung im offenen Schiffchen nicht möglich ist. Zuerst wurde versucht, Porzellanschiffchen mit Eisenoxyd in einem Glasrohr zu erhitzen und dann dieses Glasrohr zusammen mit dem Schiffchen zu wägen. Aber die Arbeitsweise war zu umständlich und wegen des hohen Gewichts von Glasrohr plus Schiffchen zu ungenau. Nach vielen Versuchen mit verschiedenen Formen stellte sich ein einfaches Glasröhrchen als zur Aufnahme der Reaktionssubstanz besonders brauchbar heraus.

Dieses Reaktionsröhrchen wurde in einem elektrischen Ofen auf die Versuchstemperatur erhitzt und dann an dem einen Ende das Reduktionsgas, z. B. Kohlenoxyd eingeleitet. Am anderen Ende schloß sich ein kleiner Kaliapparat nach Greiner-Friedrichs an, in dem die entstandene Kohlensäure aufgefangen und später gewogen wurde. Bei Abbruch eines Versuchs erkaltete das Röhrchen in einem langsamen Stickstoffstrom. Nach vollständigem Abkühlen konnten die Enden mit kleinen Gummikappen verschlossen werden. Eingehend sind die ganze Versuchsapparatur, die Arbeitsweise und Bedingungen, sowie die Resultate aller ausgeführten Versuche im experimentellen Teil beschrieben (S. 26 ff.). Wesentlich bei dem Röhrchen war noch, daß es mit offenen Rohrenden zur Wägung gebracht werden konnte, ohne Gefahr, daß soviel Luft in das Röhrchen eindiffundierte, daß die Sauerstoffaufnahme eine größere Differenz in der Wägung hervorgerufen hätte als andere Fehlerquellen.

Zur Orientierung wurde einmal Eisenoxyd mit Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen reduziert. Dabei zeigte sich, daß eine Reduktion bei der hauptsächlich in Frage kommenden Temperatur von 275° mit Wasserstoff kaum stattfindet (S. 29). Nur die Reduktion des Fe_2O_3 zum Fe_3O_4 geht fast augenblicklich vonstatten. Wasserstoff kann also während der Erdölsynthese als Reduktionsmittel für den Katalysator kaum in Frage kommen. Kohlenoxyd dagegen als das bei dieser Temperatur stärkere Reduktionsmittel wirkt kräftiger (Versuche 5 und 2 — S. 30—31). Auch bei 275° ist die Reduktionsgeschwindigkeit verhältnismäßig noch hoch. Sie ist sogar schon bei 225° deutlich bemerkbar was bisher noch nicht bekannt war. Hilpert gibt an, daß erst bei 240° die Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd anfängt [2]).

---

[1]) Ber. (1909), 4580.

Nach diesen Vorversuchen wurde dazu übergegangen, hauptsächlich die Reduktion des Eisenoxyds für sich oder mit Zusätzen mit Kohlenoxyd zu untersuchen. Dabei tritt aber, wie bekannt, neben der Reduktion auch eine Kohlenoxydspaltung und damit eine Kohlung des entstehenden Eisens ein. Zur Bestimmung des durch Kohlenoxydspaltung gebildeten Kohlenstoffs wurde ein anderer Weg eingeschlagen, als ihn Hilpert (l. c.) benutzt hat; denn die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Verbrennen, wie Hilpert sie angewandt hat, konnte nicht benutzt werden, weil es auch darauf ankam, in allen Zwischenstadien der Reduktion das Verhältnis von Kohlenstoff zu Eisen kennen zu lernen. Bestimmt man aber durch Wägung nicht nur die Gewichtsveränderung des Reaktionsröhrchens sondern auch das Gewicht der entstehenden Kohlensäure, so sind diese Werte durch zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten verbunden, die es gestatten, Reduktion und Menge des abgelagerten Kohlenstoffs getrennt zu errechnen.

Diese Gleichungen lassen sich folgendermaßen entwickeln:

Wenn man bei der Reduktion des Eisenoxydes eine Gewichtsabnahme des Röhrchens findet, so ist sie kleiner als die Abnahme durch Sauerstoffverlust sein dürfte, weil sich nach der Gleichung

$$2\,CO = C + CO_2$$

Kohlenstoff abgeschieden und eine Gewichtszunahme gebracht hat. Ist x die gesuchte Abnahme durch Reduktion, y die zu findende Kohlenstoffmenge, so ist die gewogene Gewichtsabnahme a gleich der gesuchten Abnahme verringert um den abgelagerten Kohlenstoff:

$$a = x - y$$
$$y = x - a$$

Die gewogene Kohlensäure b setzt sich zusammen aus der Reduktion, umgerechnet auf Kohlensäure, und dem abgelagerten Kohlenstoff, umgerechnet auf Kohlensäure; denn jedem dem Bodenkörper durch Reduktion entzogenen O entspricht ein CO_2 und jedem durch Kohlenoxydspaltung entstandenen C ebenfalls ein CO_2.

$$\frac{b = \frac{CO_2}{O}x + \frac{CO_2}{C}y}{b = \frac{CO_2}{O}x + \frac{CO_2}{C}(x - a)}$$

$$= x \frac{b + \frac{CO_2}{C} a}{\frac{CO_2}{O} + \frac{CO_2}{C}} = \frac{b + 3{,}667 \cdot a}{6{,}417}$$

Diese Rechnung bezieht sich nur auf den Sauerstoffverlust der Bodensubstanz, ist also vollkommen unabhängig von ihrer chemischen Natur. Ebenso ist es gleichgültig, ob der Kohlenstoff im Eisen chemisch gebunden, gelöst oder auch nur elementar abgeschieden ist. Die Formel läßt sich also auch auf die Reduktion anderer Oxyde mit Kohlenoxyd anwenden.

Nach dieser Formel sind für sämtliche folgenden Versuche Reduktion und Menge des abgelagerten Kohlenstoffs berechnet worden.

Um bei diesen Versuchen vergleichbare Resultate zu erhalten, war es notwendig, noch einigen Versuchsbedingungen Aufmerksamkeit zu schenken. Da bei der Strömungsmethode keine Endzustände, keine Gleichgewichte, erhalten werden, war es notwendig, immer unter ganz denselben Versuchsbedingungen zu arbeiten. Die Temperatur war durch die Optimaltemperatur der Erdölsynthese mit 275° gegeben. Die Notwendigkeit, Einwage bzw. Strömungsgeschwindigkeit für alle Versuche konstant zu erhalten, zeigt Versuch 14 a, b, c (S. 31). Auf Grund dieses Versuches wurde eine Einwage von einem Gramm Eisenoxyd und eine Strömungsgeschwindigkeit von einem Liter pro Stunde als Vergleichsnorm festgelegt.

Unsichere Resultate rührten dann noch vom Sauerstoffgehalt der verwendeten Gase her. Deshalb wurden sie später durch erhitztes Kupfer von ihrem Sauerstoffgehalt befreit.

Hauptversuchsreihe.

Mit vorstehenden Überlegungen sind Ziele und Bedingungen der Hauptversuchsreihe gekennzeichnet. Jeder einzelne Versuch bestand aus mehreren Einzelwägungen. Diese waren nun so anzulegen, daß man die Ergebnisse jedes Versuches kurvenmäßig auftragen und so in graphischer Darstellung eine einfache Übersicht über den Reaktionsverlauf erhalten konnte. Im Laufe der Versuche war zu übersehen, daß die Kurven verschiedene Punkte besonderen Interesses zeigten; deshalb wurden die Einzelwägungen zeitlich entsprechend angesetzt. Der zeitliche Abstand der einzelnen Wägungen wird also sehr

verschieden. Bei den meisten beträgt er zwei Stunden. Jedesmal wurde die Gewichtsveränderung des Reaktionsröhrchens und das Gewicht der entstandenen Kohlensäure bestimmt. Die Genauigkeit der erhaltenen Resultate ist verschieden je nach dem Reduktionszustand der Bodensubstanz. Es erscheint besser, darüber erst nach Diskussion der Resultate etwas zu sagen.

Im speziellen Teil sind die Darstellung der Ausgangssubstanzen und die genauen Versuchsresultate angegeben. Die durch Rechnung erhaltenen Zahlen beziehen sich auf zwei verschiedene Fragen. Die erste ist die nach der Reduktionsgeschwindigkeit des Eisenoxydes, die zweite die nach der Menge des Kohlenstoffs, der sich bei der Reduktion in oder am Eisen bildet. Sie sollen beide getrennt behandelt werden.

Zur graphischen Darstellung der Reduktionsgeschwindigkeit sind auf der x-Achse die Gesamtversuchsdauer und auf der y-Achse die Summen der Abnahmen durch Sauerstoffverlust aufgetragen worden. Die Abnahmen sind in Prozenten der Einwage an Eisenoxyd angegeben und ebenfalls ausgedrückt in Atomen Sauerstoff, die drei Molekülen Eisenoxyd entzogen wurden.

Bevor ich zur Darstellung der einzelnen Versuchsergebnisse übergehe, ist noch folgendes zu bemerken. Stöchiometrisch wäre bei Reduktion von Eisenoxyd eine Gewichtsabnahme von 30,02% zu erwarten. Die gefundenen Werte gehen aber durchweg für die Reduktion über diese 30% hinaus. Das hat zwei Gründe: Einmal gelingt es nicht, die Ausgangssubstanzen durch Trocknen bei 350—400° ganz wasser- und salpetersäurefrei zu bekommen. In der Reduktion steckt also noch eine Trocknungsabnahme. Ich habe es vorgezogen, diesen Fehler mit in Kauf zu nehmen, weil höher erhitzte Eisenoxyde eine geringere Reaktionsfähigkeit zeigen als sehr vorsichtig bei niederer Temperatur getrocknete. Dies gibt Hilpert [1]) schon an, und ich habe es bei Herstellung der Kontakte für die Erdölsynthese bestätigt gefunden.

Ferner kommt bei Reduktion mittels Kohlenoxyd noch ein weiterer Umstand hinzu; die Röhrchen nehmen während des Lagerns, z. B. über Nacht, trotz der guten Gummiverschlüsse etwas Sauerstoff auf. Dieser Sauerstoff wird dann bei der folgenden Bestimmung als Reduktion zu viel gefunden.

In Abb. 1 sind die ausgeführten Versuche zur Reduktion

[1]) Ber. 44 (1911), 1608.

von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd dargestellt. Die Abbildung zeigt eine Schar von Kurven, die alle denselben Typus zeigen. Sie wurden erhalten mit Eisenoxyden, denen auch Oxyde zugegeben waren, wie sie bei den Katalysatoren der Erdölsynthese benutzt werden.

Überlegt man sich, wie eine solche Kurve theoretisch aussehen müßte, wenn, wie in diesem Fall, die Versuchsbedingungen, Strömungsgeschwindigkeit des Reduktionsmittels und Temperatur, konstant gehalten werden, so ergibt sich etwa folgendes Bild:

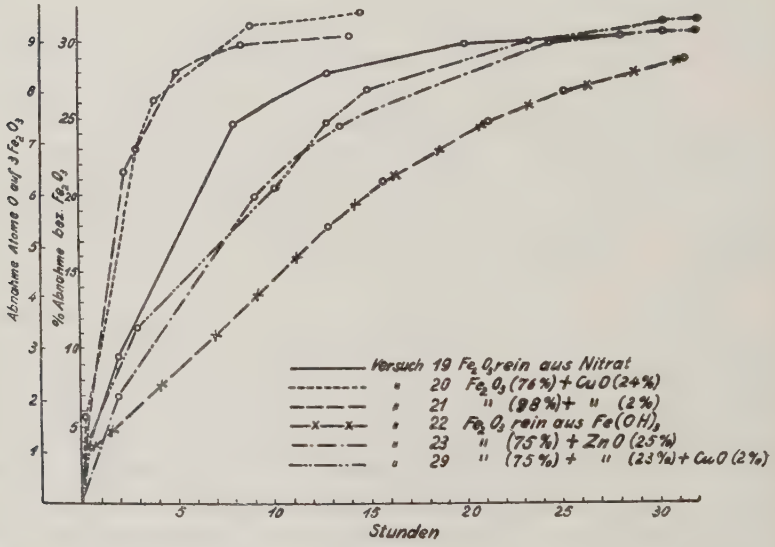

Abb. 1.

Eisenoxyd ist eine chemisch einheitliche Substanz; sein „Sauerstoffdruck" ist also unabhängig von der Menge des Oxydes. Es muß deshalb in der Zeiteinheit stets die absolut gleiche Menge Sauerstoff dem Bodenkörper entzogen werden, also auch in Prozenten die Abnahme dann immer gleich sein, wenn Eisenoxyd im Überschuß vorhanden ist, die Reduktionsgeschwindigkeit nicht etwa durch Oberflächenerscheinungen beeinflußt wird und keine Mischkristallbildung zwischen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 eintritt. Die Reaktionskurve muß sich als eine Gerade darstellen, deren Neigung zur x-Achse ein Maß für die Reduktionsgeschwindigkeit des Bodenkörpers unter konstanten Bedingungen ist.

Tritt während der Reduktion aber eine neue Verbindung auf, so wird auch ihr „Sauerstoffdruck" ein anderer sein ebenso wie ihre Reaktions- bzw. Reduktionsgeschwindigkeit. Die Kurve bekommt einen Knick an der Stelle, an der die letzten Anteile der Ausgangsverbindung mit dem höheren „Sauerstoffdruck" umgewandelt sind. Erhält man aber eine Lösung von Sauerstoff in Eisen wie sie Schenck als Oxoferrit beschrieben hat, so wird der Sauerstoffdruck über dieser festen Lösung abhängig sein von der Konzentration des Sauerstoffs im Eisen. Dementsprechend müßte die Reduktionsgeschwindigkeit mit der Abnahme der Sauerstoffkonzentration geringer und die Kurve flacher werden. Ein solcher Effekt ließe sich aber auch damit erklären, daß die Menge des zu reduzierenden Stoffes so klein geworden ist, daß sich der volle „Sauerstoffdruck" nicht mehr auszubilden vermag.

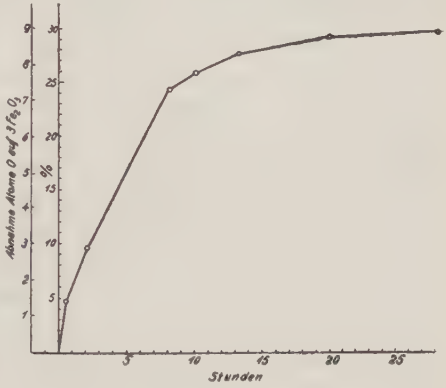

Abb. 2.

Die gefundenen Kurven entsprechen diesem theoretischen Bild und die Kurve des Versuchs 19, die mit Eisenoxyd ohne Zusatz erhalten wurde, sei hier als Normalkurve ausführlich besprochen (Abb. 2) (Tab. S. 33). Sie verläuft in der ersten Viertelstunde sehr steil, d. h. die Reduktionsgeschwindigkeit ist groß. Dann macht sie einen Knick, geht unter einem kleineren Winkel geradlinig weiter und biegt bei ungefähr acht Stunden Dauer langsam ab, um sich schließlich beinahe asymptotisch dem Werte für vollständige Reduktion zu nähern. Der ausgeprägte Knickpunkt wird auch bei den anderen untersuchten Präparaten sehr schnell erreicht. Bei einem besonders träge reagierenden Eisenoxyd (Versuch 22, S. 35) konnte er ziemlich genau gefaßt werden. Er liegt bei 3,3% Gewichtsabnahme, die der Abnahme für den Übergang von Eisenoxyd zu Eisenoxyduloxyd entsprechen. Hier liegt also der vorher skizzierte Fall des Übergangs einer chemischen Verbindung in eine andere vor, während Mischkristalle sich nicht zu bilden scheinen. Der weiter geradlinige Verlauf entspricht dann dem Zustand, bei dem Bodensubstanz und Gasphase

neben Sauerstoff wie bisher auch Kohlenstoff austauschen. Ein weiterer Knickpunkt etwa für den Übergang von Eisenoxyduloxyd in Eisenoxydul wurde nicht gefunden und ist auch nicht zu erwarten, da nach den Untersuchungen von Schenck und Mitarbeitern bei dieser Temperatur neben Kohlenoxyd nur Eisenoxyduloxyd als sauerstoffhaltige Phase existenzfähig ist.

Nach achtstündiger Reduktion geht die Kurve nicht mehr geradlinig weiter, sondern wird langsam aber stetig flacher. Diese Abflachung setzt bei allen dargestellten Kurven an einer anderen Stelle ein, also auch bei der von Versuch 23, bei dem ebenfalls mit Eisenoxyd ohne Zusatz gearbeitet wurde. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die Abflachung nicht durch eine chemische Eigenschaft des Bodenkörpers hervorgerufen wird, sondern physikalische Ursachen hat. Sie erklärt sich deshalb am zwanglosesten mit der Annahme, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds in das Eisenoxyd mit weitergehender Reduktion immer kleiner wird und die Reduktionsgeschwindigkeit scheinbar herabsetzt.

Die Kurven sind in ihrem allgemeinen Verlauf alle einander ähnlich, in ihren Neigungswinkeln aber sehr verschieden; es drückt sich darin aus die Verschiedenheit der Reduktionsgeschwindigkeit des Eisenoxydes bei verschiedenen Zuschlägen und physikalischer Beschaffenheit. Die Zusätze machen das Eisen edler oder unedler, wenn man hier unter edel eine geringere Affinität zum Sauerstoff versteht. Kupferoxyd selbst läßt sich leichter reduzieren als Eisenoxyd und überträgt diese Eigenschaft auf das Eisen. Vielleicht bildet das zuerst entstehende Kupfer mit dem Eisen eine Legierung, entzieht es der Lösung mit Eisenoxyduloxyd und macht dieses leichter reduzierbar. Dem steht aber entgegen, daß sich ebensoviel Kohlenstoff ablagert wie bei Versuchen mit Eisenoxyd. Es muß sich also ebensoviel Carbid bilden wie ohne Kupferzusatz. Man muß deshalb eine Löslichkeit des Eisencarbids im Kupfer oder umgekehrt annehmen. Zinkoxyd dagegen macht das Eisenoxyd wesentlich reaktionsträger also unedler. Als diese Versuche begonnen wurden, war noch nichts von diesen Tatsachen bekannt. Inzwischen hat Schenck bei einem Vortrage in Münster davon Mitteilung gemacht, daß er bei seinen Arbeiten zu ganz demselben Resultat gekommen ist. So vermögen diese Versuche, unter ganz anderen Versuchsbedingungen gewonnen, als gute Bestätigung der Resultate von Schenck und seinen Mitarbeitern zu dienen.

Aus diesen Tatsachen läßt sich auch eine Erklärung der

ganzen Aktivität der Eisen-Kupferkatalysatoren bei der Erdölsynthese geben. Reines Eisen gibt bei der Katalyse wohl den gewünschten Effekt, aber es ist gegen Sauerstoff zu empfindlich. Kommt aber das Kupfer hinzu, so sind die Eisenatome edler geworden und können eine labilere kohlenstoffhaltige Zwischenstufe des katalysischen Vorgangs bilden.

Der zweite Teil der Untersuchungen bezog sich auf den sich bei der Reduktion ablagernden Kohlenstoff. Wenn sich nur einfach Carbid Fe_3C bilden würde, so müßten sich 7,16 Teile Kohlenstoff, bezogen auf 100 Teile Eisen, ablagern. Die Versuche zeigen aber, daß sich wesentlich mehr Kohlenstoff ablagert, als zur Bildung des Fe_3C nötig ist. Man muß also entweder annehmen, daß sich ein anderes Carbid bildet, oder den überschüssigen Kohlenstoff für elementaren, nicht chemisch gebundenen halten. In dem letzteren Fall muß er aus einer Kohlenoxydspaltung stammen, die durch den Bodenkörper katalysiert wird. Diese ist eingehend von Boudouard [1]) untersucht worden. Er hat eine Kohlendioxyd-Kohlenoxydgleichgewichtskurve aufgestellt, aus der hervorgeht, daß bei 275° praktisch alles Kohlenoxyd zerfallen sein müßte. Bei so niedriger Temperatur aber ist die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, daß keine Gleichgewichtseinstellungen mehr erhalten wurden. Es ist durchaus möglich, daß bei diesen Versuchen noch ein Kohlenoxydzerfall, wenn auch in geringerem Ausmaße eintritt. So ließe sich die Bildung der über 7,16% hinausgehenden Menge von Kohlenstoff erklären. Dem stehen aber aus den Versuchsresultaten sich ergebende Tatsachen entgegen.

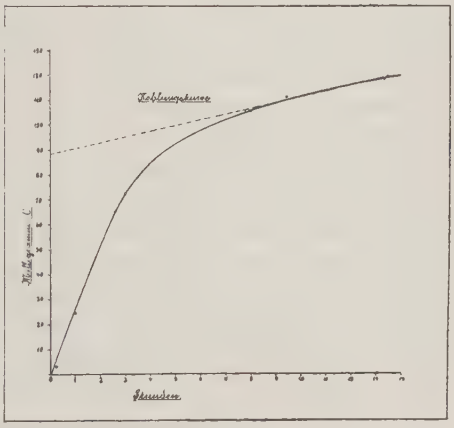

Abb. 3.

In Abb. 3 ist eine der von mir erhaltenen Kohlungskurven wiedergegeben (Versuch 21a). Sie enthält den Kohlenstoffgehalt des Bodenkörpers in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Sie zeigt, daß der Kohlenstoffgehalt des Bodenkörpers zuerst

[1]) Ann. chim. phys. 24, S. 5.

rasch wächst, um dann langsamer aber gleichmäßig weiter zu steigen. Ein definierter Endzustand wird nicht erreicht. Das Abbiegen in der Kurve deutet darauf hin, daß sie das Resultat zweier Reaktionen verschiedener Art ist. Die Menge des längs des steilen Anstieges ausgeschiedenen Kohlenstoffs ist etwa proportional dem durch Reduktion in denselben Zeitabschnitten gebildeten Eisen. Der Kohlenstoff aber, der dem oberen flachen Teil der Kurve entspricht, scheidet sich ab in einer Menge, die nur der Versuchsdauer proportional ist, so daß man es hier offensichtlich mit Kohlenstoff zu tun hat, der aus dem Kohlenoxydzerfall stammt. Man kann diesen Kohlenstoff dadurch aus der Kurve eliminieren, daß man ihren oberen flachen Teil bis zur y-Achse verlängert. Dann gibt der Schnittpunkt dieser Verlängerung mit der y-Achse an, wieviel Kohlenstoff nicht aus dem einfachen Kohlenoxydzerfall stammt, sondern an das Eisen chemisch gebunden ist. Seine Menge beträgt bei dem in Abb. 3 wiedergegebenen Versuch 21a 88,5 mg. Aus der Gesamtsauerstoffabgabe, die ebenso wie die Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffs aus Kohlensäure und Gewichtsabnahme des Eisenoxyds errechnet ist, ergibt sich die Menge des Eisens, das sich mit dem Kohlenstoff verbunden haben kann, zu 742,6 mg. Auf 100 Teile Eisen kommen also 11,8 Teile Kohlenstoff. Das molekulare Verhältnis ist 1 : 1,8, liegt damit nahe bei 1 : 2. Dies entspricht der Zusammensetzung Fe_2C für das neue Carbid. Die Verhältniszahlen für die Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Versuch	19	20	21 a	21 b	23	29
Teile C, auf 100 Fe	10	12,6	10,8	12,1	9,1	12,5

Es wurde nun versucht, das vermutete Carbid vom Kohlenstoff zu trennen. Aus der Überlegung heraus, daß bei der Erdölsynthese dies Carbid mitwirkt, müßten sie sich auch von Wasserstoff hydrieren lassen, während elementarer als Graphit, Glanzkohlenstoff oder durch Carbidzersetzung gebildete Temperkohle sich bei dieser niedrigen Temperatur wohl indifferent verhalten würden. Dieser Beweis für die Existenz des Carbides wurde durch K. V. Otto in seiner Dissertation [1]) erbracht.

Zum Vergleich wurde bei der Reduktion jeder der untersuchten Eisenoxyde mit Kohlenoxyd parallel damit eine Reduktion mit Wasserstoff bei 375° ausgeführt und das durch

[1]) Münster i. W. 1929.

Reduktion entstandene Eisen mit Kohlenoxyd bei 275° behandelt. Dabei zeigte sich jedesmal, daß das durch Wasserstoffreduktion entstandene Eisen wesentlich weniger Kohlenstoff aufzunehmen vermag, als es Eisenoxyd bei der Reduktion mit Kohlenoxyd tut. Nicht einmal die für das Carbid Fe_3C nötige Menge wird aufgenommen. Es zeigt sich aber auch der langsame katalytische Kohlenoxydzerfall in demselben Maße wie bei der Reduktion mit Kohlenoxyd.

Die Fehlergrenze für diese einzelnen Versuchsresultate schwankt sehr stark. Für die Reduktion beträgt sie im Mittel etwa $\pm$ 1 mg. Wesentlich ungenauer ist die Bestimmung der Kohlenstoffmenge, die sich während der Reduktion abscheidet. Besonders in den ersten Versuchsintervallen dürfte sie ziemlich ungenau sein. Für die im ganzen recht große und jedenfalls genügende Genauigkeit der Methode spricht Versuch 21 (S. 29). Es wurden hier zwei Proben desselben Ausgangsmaterials mit etwas verschiedener Einwage durch Kohlenoxyd reduziert, und die erhaltenen Kurvenpunkte liegen so dicht zusammen, daß sie in einem Kurvenzug verbunden werden konnten.

Nach den mitgeteilten Versuchsergebnissen läßt sich etwa folgendes Bild von dem Mechanismus der Erdölsynthese machen: Von den vier Gleichungen auf Seite 7 spielen hauptsächlich 2—4 eine Rolle und zwar in etwas anderer Form, als sie dort angegeben wurden. Es entsteht bei der Reduktion mit Kohlenoxyd nicht erst Eisen, das dann gekohlt wird, sondern die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$\begin{aligned} 2\,Fe_3O_4 + 14\,CO &= 3\,Fe_2C + 11\,CO_2 \\ Fe_2C + 2\,H_2 &= 2\,Fe + CH_4 \\ 2\,Fe + 2\,CO &= Fe_2C + CO_2. \end{aligned}$$

Bei der Erdölsynthese müßte also im Katalysator ein Carbid von der Zusammensetzung Fe_2C entstehen und dies dann durch den Wasserstoff des Wassergases hydriert werden. Den Einfluß der Zusätze auf die Bindung von Kohlenstoff kann man noch nicht eindeutig beurteilen.

Dies neue Carbid ist gegen Wasserdampf sehr unbeständig. Es wird bei 275° sofort von Wasserdampf zu Eisenoxyduloxyd oxydiert. Der Kohlenstoff geht dabei zu einem Teil in Kohlendioxyd über. Ein Teil wird aber auch von dem bei der Oxydation entstandenen Wasserstoff hydriert. Am Geruch des Wasserstoffs konnte deutlich ein Gehalt von Kohlenwasserstoffen festgestellt werden [1]).

[1]) Siehe S. 35.

Es ist also möglich, nicht nur aus Wassergas, sondern auch aus Wasserdampf und Kohlenoxyd Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlichem Druck synthetisch herzustellen.

Zusammenfassung.

Es wurde untersucht die Reduktion von Eisenoxyd verschiedener physikalischer Beschaffenheit und mit Zuschlägen.

Eine Reduktion mit Wasserstoff zeigte, daß die Reduktionsgeschwindigkeit bei der Temperatur der Erdölsynthese von 275° so gering ist, daß eine Reduktion des Eisenoxydes im Katalysator durch Wasserstoff kaum eine Rolle spielen kann.

Die Reduktion mit Kohlenoxyd ergab ein ganz anderes Bild. Ein Teil der Untersuchung betraf die Reduktionsgeschwindigkeit und ihre Beeinflussung durch Zusätze und durch physikalische Beschaffenheit des Oxydes. Zu den Versuchen wurde eine neue Arbeitsmethode und Apparatur ausgebildet, die bei verhältnismäßig kurzer Versuchsdauer viele Beobachtungen quantitativ auszuführen gestattet. Dabei wurde wesentlich bestätigt, daß Zusätze von Oxyden edlerer Metalle auch das Eisen edler d. h. gegen Sauerstoff beständiger machen, unedlere die Reduktionsgeschwindigkeit herabsetzen.

Der zweite Teil betraf die bei der Reduktion auftretenden Produkte. Beim Überleiten von Kohlenoxyd über Eisen nimmt der Bodenkörper mehr Kohlenstoff auf als dem Fe_3C entspricht. Es wird die Bildung eines höheren Carbides wahrscheinlich gemacht. Der Restkohlenstoff entstammt einer durch den Bodenkörper katalysierten Kohlenoxydspaltung.

Durch Wasserstoff bei 375° reduziertes Eisen ist wesentlich weniger reaktionsfähig. Es nimmt beim Überleiten nicht einmal genügend Kohlenstoff auf, um vollständig in das Carbid Fe_3C übergehen zu können.

Experimenteller Teil.

A. Die Versuche zur Erdölsynthese nach Fischer-Tropsch.

Die benutzte Apparatur bestand in Anlehnung an die Angaben in der Arbeit von Fischer-Tropsch aus zwei Gasometerflaschen, einem elektrischen Ofen, Waschflaschen, Strömungsmesser und U-Röhrchen mit A-Kohle. Aus der ersten Gasometerflasche wurde das Wassergas durch Wasserdruck erst über den Strömungsmesser, je eine Waschflasche mit Kalilauge und konz. Schwefelsäure durch den senkrecht stehenden Katalyseofen getrieben. Hier schlossen sich ein Reagenzglas als Kondensationsvorlage, die beiden U-Röhrchen mit A-Kohle und die zweite Gasometerflasche mit Wasser als Sperrflüssigkeit an. Die beiden Gasometer waren auf halbe Liter geeicht, so daß an ihnen die Menge des übergeleiteten und wieder aufgefangenen Gases abgelesen werden konnte. Im inneren Eisenrohr des elektrisch geheizten Kontaktofens war das Katalysatorrohr mit Asbestschnur eingeklemmt. Es bestand aus Supremaxglas und war an dem unteren Ende soweit ausgezogen, daß das kleinkörnige Kontaktmaterial an der Stelle größter Temperaturkonstanz leicht mit ein paar Quarzbrocken festgelegt werden konnte. Die Kontaktlänge betrug gewöhnlich 15—20 cm, entsprechend einem Volumen von 40—50 ccm. Im Katalysator steckte ein dünnes Supremaxrohr, in dem die Temperatur mit einem verschiebbaren Thermoelement gemessen werden konnte.

Das Wassergas wurde hergestellt durch Mischen von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Der Wasserstoff war elektrolytisch gewonnen mit Nickelelektroden und Natronlauge als Elektrolyt. Kohlenoxyd wurde entwickelt aus Phosphorsäure und konzentrierter Ameisensäure. Später benutzte ich käufliches aus einer Bombe. Dies enthielt aber noch geringe Mengen Schwefelverbindungen. Da die Kontakte für die Erdölsynthese empfindlich gegen Schwefelverbindungen sind, wurde eine Entschwefelung notwendig. Sie ließ sich erreichen nach Fischer (E. P. Nr. 254 288) durch Überleiten des Wassergases über einen Kontakt, der alle Schwefelverbindungen im Wassergas in H_2S umwandelt. Der Schwefelwasserstoff mußte dann mit Cadmiumazetat ausgewaschen werden. Der Kontakt bestand aus Tonscherben (3 Teile), die mit einer Mischung von 3 Teilen Kupfernitrat und 1 Teil Bleichromat überzogen, abgeröstet und bei 500^0 mit Wasserstoff reduziert waren.

Mit dieser Apparatur wurden eine Anzahl verschieden zusammengesetzter Katalysatoren auf ihre Brauchbarkeit zur Erdölsynthese untersucht. Einige der Resultate seien hier wiedergegeben.

1. Katalysatoren hergestellt durch Kalzinieren der Nitrate.

Katalysator X.

101 g Ferrinitrat ($^1/_4$ Mol), 74 g Kupfernitrat ($^1/_4$ Mol), 75 g Cobaltnitrat ($^1/_4$ Mol) wurden in ihrem Kristallwasser geschmolzen und abgeröstet, bis keine Stickoxyde mehr entwichen. Die krümelige Masse gab beim Abrösten bei 400° im Katalysatorrohr noch etwas Stickoxyde ab. Nun wurde bei 350° 10 Stunden reduziert. Die Ergebnisse des Versuchs mit Wassergas bei 275° zeigt folgende Zusammenstellung:

Dauer	Kontraktion	Endgas CO_2	Endgas $C_n H_m$ [1]	CO	O_2	H_2	C_nH_{2n+2} [2]
2	30%	12,6	0,2	33,6	0,2	35,8	11,3
4	28%	20,8	1,7	27,2	0	33,7	14,8
7	28%						
10	23%						
16	23%						

Es bildete sich kein Kondensat; aber A-Kohle und die Kondensationsröhrchen rochen kräftig nach Kohlenwasserstoffen.

Katalysator XII.

150 g Ferrinitrat, 37 g Kupfernitrat und 2 g wasserfreies Kaliumcarbonat wurde kalziniert. Zusammensetzung also etwa 64 % Fe, 30% Cu, 6% K_2CO_3 bzw. KNO_3.

	Kontraktion				
3 Std.	22%	34,4 CO_2	10,9 CO	44,5 H_2	3,2 CH_4
5 Std.	22%				

Es kondensierte sich etwas gelbgrünes Öl von unangenehmem Geruch. Der große Kohlensäure- und trotzdem große Wasserstoffgehalt des Endgases deutet darauf hin, daß eine starke Kohlenoxydspaltung stattgefunden hat. Bei Abbruch war der Teil des Katalysators, den das Gas zuerst passieren muß, stark geschwärzt von abgeschiedenem Kohlenstoff.

2. Katalysatoren hergestellt aus gefällten Hydroxyden.

1. Kupfer-Eisen.

Katalysator VII.

In Anlehnung an die Herstellung von Ammoniakkatalysatoren (Ind. and Eng. Chem. 1926, S. 1300) wurden Eisen und Kupfer als Hydroxyde gefällt. 150 g Ferrinitrat in 2,5 l Wasser gelöst wurden bei

[1]) Mit Schwefelsäure absorbiert.

[2]) Beim Verknallen aus der Reaktionskohlensäure gefunden und als CH_4 gerechnet.

50° mit verd. Ammoniak gefällt (95 ccm konz. Ammoniak + 240 ccm Wasser). Um einen sich gut absetzenden Niederschlag zu erhalten, wurde etwas Perhydrol zugesetzt. Der Niederschlag von Ferrihydroxyd wurde dreimal mit warmem Wasser dekantiert, abgenutscht, durchgeknetet und nochmals abgenutscht.

37 g Kupfernitrat in 800 ccm Wasser mit verdünntem Ammoniak, ebenfalls bei 50° gefällt, ergaben das Kupferhydroxyd. Nachdem abgenutscht und wieder mit etwas Wasser aufgeschlämmt war, ließ es sich gut durch Kneten mit dem Eisenhydroxyd vermengen. Dies Gemisch ergab nach dem Trocknen (erst bei 75° 24 Stunden, dann bei 130° 24 Stunden) harte schwarze Brocken, deren Bruch an den von Brauneisenstein erinnert.

Diese Brocken wurden ins Katalysatorrohr eingefüllt und langsam bei bis 400° steigender Temperatur im Luftstrom vollkommen getrocknet. Nach 18stündiger Reduktion bei 350° mit Wasserstoff ergab ein Versuch folgendes Resultat.

Zusammensetzung des Ausgangsgases: 0,1 CO_2; 0,7% O_2; 44% CO; 47,6% H_2; 0,7% C_nH_{2n+2}; 6% N_2.

Strömungsgeschwindigkeit 2,5 l pro Stunde.

Dauer	Kontraktion	Temp.	CO_2	O_2	CO	H_2	C_nH_{2n+2}
2½	38%	275°					
4	35%	275°					
5	30%	275°	20,4	0,3	22,1	37,8	14,5
6	35%	275°	18,1	0,0	21,8	36,6	15,7
1	8%	300°					
2	44%	300°					
3	45%		10,8?	1,3	14,3	38,3	14,8

Die A-Kohle hatte um 0,1 g zugenommen. Es schieden sich nur ein paar kleine Öltröpfchen ab, die angenehm rochen. Es haben sich also in der Hauptsache nicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe gebildet.

2. Kupfer-Eisen-Kaliumcarbonat.

Katalysator XI.

$^3/_8$ Mol Ferrinitrat; $^1/_8$ Mol Kupfernitrat in 3,2 l Wasser gelöst und mit einer Lösung von $^{13}/_{16}$ Mol wasserfreien Kaliumcarbonats in 450 ccm Wasser bei 50° unter Zusatz von 1 ccm Perhydrol gefällt und ohne Dekantieren abgenutscht und getrocknet.

Auffällig sind, trotz hoher Kontraktion, die geringen Mengen an leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Das erklärt sich einmal aus einer Kohlenoxydspaltung und Abscheidung von Ruß; in der Hauptsache ist aber wohl die Kontraktion auf die Bildung leicht konden-

sierender Kohlenwasserstoffe zurückzuführen. In der Vorlage schied sich nämlich ein Öl von unangenehmem Geruch ab. Auch erstarrte ein Teil des Kondensats. Die Menge der Reaktionsprodukte war aber doch zur Untersuchung zu gering.

Dauer	Kontraktion	Temp.	CO_2	O_2	CO	H_2	C_nH_{2n+2}
4	22%	275°					
8	20%	275°	18,5	0,8	24,7	42,9	4,6
12	30%	275°					
15	20%	250°	10,9		40,6	39,9	2,7
16	23%	260°	22,6		28,8	42,0	1,0
17	35%	270°	37,6		11,8	40,2	3,5

Katalysator XV.

Eisen und Kupfer gefällt und behandelt wie bei Katalysator VII. Vor dem Trocknen wurde die Masse mit einer wässerigen Lösung von 1,7 g wasserfreiem Kaliumcarbonat vermengt. Trocknung und Reduktion wie gewöhnlich.

Die Kontraktion lag ziemlich konstant um 23%. Es bildete sich gelbes Öl, das sich in Aceton leicht löste. Die Lösung ließ beim Eindampfen weiße Flocken ausfallen, die sich paraffinartig anfühlten. Die A-Kohle roch unangenehm. Ein kondensierbares Produkt ließ sich mit Wasserdampf nicht abtreiben. Es entwichen nur Gase, die mit stark rußender Flamme abbrannten.

Katalysator XVI.

enthielt nur 0,5 g K_2CO_3.

Kontraktion gewöhnlich 25%.

Das sich kondensierende Öl zeigte keine anderen Eigenschaften wie von XV. Es verharzte mit konz. Schwefelsäure.

Katalysator XXIII.

enthielt nur 0,2 K_2CO_3.

Das Öl zeigte einen wesentich milderen Geruch wie das mit Katalysator XV und XVI gewonnene. Die Kontraktion war allerdings auch geringer.

3. Kupfer-Eisen mit Zink.

Katalysator XXI.

Kupfer und Eisen wie gewöhnlich gefällt. Nach dem Dekantieren wurden beide Niederschäge vermengt, eine Aufschlämmung von 10 g Zinkoxyd zugegeben und dann abgesaugt. Die Endgaszusammensetzung bei 28% Kontraktion betrug:

23,4% CO_2; 0,3% O_2; 23,1% CO; 32,% H_2; 13,4% C_nH_{2n+2}

gegenüber einer Zusammensetzung des Ausgangsgases:

0,9% CO_2; 0,9% O_2; 46,8% CO; 50,2% H_2; 0,9% C_nH_{2n+2}.

Die Spuren von Öl, die sich kondensierten, hatten einen sehr angenehmen Geruch. Die U-Röhrchen mit A-Kohlen nahmen in 6 Stunden bei 28 l Wassergas 0,44 g auf. Beim Abtreiben mit Wasserdampf ließen sich etwa $^3/_4$ ccm eines hellgelben Öles kondensieren. Es fing bei 46° an zu sieden. Bei 100° war alles verdampft.

Versuche an den gleich hergestellten Katalysatoren XXIV und XXVIII bestätigten dies Resultat.

Magnetit, Katalysator XXXI.

Nach Baudisch und Welo [1]) wurde Magnetit durch Fällung hergestellt.

70 g Ferrosulfat und 100 g Ferrisulfat, in 650 ccm Wasser gelöst, wurden in eine 90° warme Lösung von 150 g Natriumhydroxyd in 1000 ccm Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde nochmal aufgekocht, dekantiert, abgenutscht und wie gewöhnlich langsam getrocknet. Nach der Reduktion betrug die Kontraktion beim Überleiten von Wassergas 14%. Es entstanden aber nur leichte Kohlenwasserstoffe. Deshalb wurde versucht, durch Zugabe von Zinkoxyd und Kupferhydroxyd zum Magnetitschlamm eine Aktivierung herbeizuführen. Durch diese Zumischung wurde aber nicht nur keine Aktivierung erreicht, sondern es ging überhaupt jede Aktivität verloren.

Versuch in der größeren Apparatur.

Die größere Versuchsapparatur war prinzipiell ebenso aufgebaut wie die erste. Das Katalysatorrohr aus Aluminium war auf einen Gasdurchgang von 50 l pro Stunde berechnet. Es wurde elektrisch geheizt ebenso wie der Kontaktofen zur Entschwefelung des Ausgangsgases nach Fischer. Das Wassergas wurde kontinuierlich über einen Windkessel einer Bombe entnommen und seine Geschwindigkeit durch ein elektrisch gesteuertes Ventil konstant gehalten.

Der Katalysator wurde ebenso wie Katalysator XXI hergestellt und etwa 1 kg eingefüllt. In dreitägigem Versuch bildeten sich aus annähernd 4 cbm Wassergas 2 g Kondensat, und die A-Kohle enthaltenden Adsorptionsgefäße nahmen insgesamt um 24 g zu. Das Kondensat bestand aus sehr wenig Wasser mit gegen Lackmus saurer Reaktion und einem hellen, angenehm riechenden Öl, das an der Luft nicht nachdunkelte und auch mit konz. Schwefelsäure nicht verharzte. Aus der A-Kohle ließen sich beim Abtreiben 8 g einer farblosen Flüssigkeit kondensieren, die schon bei 35° anfing zu sieden. Die restlichen 16 g an Zunahme der A-Kohle bestanden aus sehr leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen, die mit stark rußender Flamme brannten.

Bei einem zweiten längeren Versuch ließ die Aktivität des Katalysators so stark nach, daß die Versuchsreihe abgebrochen wurde.

---

[1]) Ch. Z. 1925, S. 661; Naturw. 1926, S. 1008.

B. Die Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Apparatur.

Das Reduktionsröhrchen sah folgendermaßen aus:

In einem Supremaxrohr von 10 mm lichter Weite wurde das Eisenoxyd eingewogen und von zwei Stopfen aus gewöhnlicher, besonders feiner Glaswolle festgehalten. 1 g bildete eine Schicht von etwa 1,5 cm Länge. Die beiden Enden wurden im Gebläse in 15 cm Länge auf 2—3 mm so ausgezogen, daß die Wandstärke der ausgezogenen Teile noch 1 mm betrug, damit die Bruchgefahr nicht zu groß wurde.

Nach jedem Versuch wurde das Röhrchen vorläufig mit Gummikappen verschlossen. Es konnte aber ohne Gummiverschlüsse mit offenen Rohrenden gewogen werden, weil während der Wägung nur soviel Luft hineindiffundierte, daß die Sauerstoffaufnahme sich mit 0,2—0,6 mg in den Fehlergrenzen hielt. Um immer unter gleichen Bedingungen wägen zu können, wurden die Röhrchen nach jedem Versuch mit Stickstoff ausgespült.

Die Versuchsapparatur selbst ließ sich nach den bei der Erdölsynthese gemachten Erfahrungen ziemlich einfach aufbauen. Sie erlaubte, das Gas auch bei längerer Versuchsdauer mit genügend konstanter Geschwindigkeit durch das Reaktionsröhrchen zu leiten. Die Anordnung ist in untenstehender Skizze dargestellt.

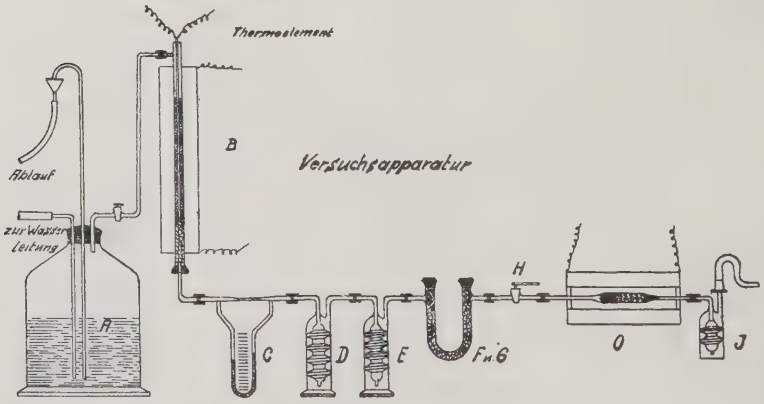

Fig. 4.

In der Gasometerflasche A, die auf Viertel Liter geeicht ist, befanden sich 20 l Gas. Das Gas strömte von hier durch einen elektrischen Ofen, der mit Kupfer beschickt war, um bei 400° den Sauerstoff aus dem Versuchsgase festzuhalten, dann über einen Strömungsmesser, durch zwei Friedrich-Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure und durch zwei U-Röhrchen mit Chlorkalzium und Phosphorpentoxyd zum

Reaktionsröhrchen. Vor das Röhrchen war ein kleiner Glashahn H mit langem Hebelarm geschaltet, mit dem sich die Strömungsgeschwindigkeit, die Strömungsmesser C anzeigt, sehr genau einstellen ließ.

Damit das Gas in A immer unter einem möglichst konstanten Druck stand, wurde folgende Einrichtung benutzt: Aus der Wasserleitung trat dauernd Wasser in A ein und stieg bis zum Überlauf des Steigrohres, aus dem das überschüssige Wasser ablaufen konnte Das Gas in A stand also nur unter einem Druck, der der Niveaudifferenz zwischen Wasserstand in A und der Höhe des Überlaufs entspricht. Das Verhältnis von Höhe des höchstmöglichen Wasserstandes in A zur Höhe des Überlaufs war so bemessen, daß der Gasdruck für die angewandte Versuchsdauer genügend konstant gehalten werden konnte. Das übergeleitete Gasvolumen konnte dann an der Gasometerflasche abgelesen und auf normalen Druck umgerechnet werden.

Das Röhrchen wurde auf die Versuchstemperatur gebracht in einem kleinen elektrischen Ofen, der nach unbefriedigenden Versuchen mit gasgeheizten Metallspanbädern dem von F. Fischer [1]) beschriebenen Aluminiumofen nachgebildet war. Er bestand aus einem Aluminiumrundstück von 70 mm Durchmesser und 280 mm Länge. In der Mitte dieses Aluminiumrundstückes lag die Hauptbohrung von 15 mm Durchmesser zur Aufnahme des Reaktionsröhrchens. Seitlich davon konnte eine kleinere Bohrung von 8 mm Durchmesser ein Thermometer oder Thermoelement aufnehmen. Um das Aluminiumrundstück lag, durch Asbest isoliert, eine Wickelung von Kruppschem Widerstandsdraht, der zum Luftabschluß wieder fest mit Asbestpappe umwickelt war. Das Ganze war mit Schamottesteinen isoliert und wurde durch ein gewöhnliches Ofenrohr zusammengehalten. Die Beheizung erfolgte mit Wechselstrom aus dem Netz. Infolge der relativ großen Wärmekapazität des Aluminiumrundstückes gelang es trotz häufig sehr großer Schwankungen der Netzspannung die Temperatur in 4 Stunden auf $\pm 2^0$ konstant zu halten.

Das Reaktionsröhrchen war in der großen Ofenbohrung an seinen Enden mit zwei Al-Ringen so aufgehängt, daß der Teil, der die Versuchssubstanz enthielt, nirgends die Wandungen berührte.

Zur Temperaturmessung sind meistens Thermometer benutzt worden, die vorher mit Schwefel, Benzophenon und Naphtalin geeicht waren. Thermoelemente aus Eisen-Konstantan erwiesen sich für genaue Messungen nicht als geeignet, weil sie durch die Laboratoriumsluft zu schnell angegriffen wurden und damit falsche Temperaturen anzeigten. Da vorher durch Vergleichsmessungen festgestellt war, daß der Temperaturunterschied zwischen Aluminiumrundstück und einem in der Hauptbohrung wie ein Reaktionsröhrchen aufgehängten Thermometer nur 0,5—1° C beträgt, wurde die Temperatur nur noch in der Thermometerbohrung bestimmt. Die Fadenkorrektur des Thermometers wurde berücksichtigt. Der Wärmefluß im Ofen war sehr gut. Das

[1]) Br. Ch. 8, 1927, S. 323.

Temperaturgefälle im ganzen Ofen betrug maximal 3°, gemessen bis 3 cm an den Ofenenden.

Die einzelnen Apparateteile waren durch gute dickwandige Schlauchstücke so verbunden, daß Glas an Glas stieß. Da die ganze Apparatur bis zu dem Drosselhahn immer unter dem Gasdruck des Gasometers stand und vor jedem Versuch ausgespült wurde, besteht wohl kaum die Gefahr, daß bemerkbare Spuren Sauerstoff in das Reaktionsgas eindiffundieren konnten.

Die Gase, mit denen gearbeitet wurde, entstammten folgenden Quellen:

Kohlenoxyd: Konz. Ameisensäure wurde langsam in angewärmte konz. Schwefelsäure eingetropft, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur der Schwefelsäure nicht über 130° stieg, weil darüber die Bildung von SO_2 zu befürchten ist.

Wasserstoff: Wurde bei einem Teile der Versuche direkt elektrolytisch in einem Elektrolyseur mit Nickelelektroden und Natronlauge entwickelt, später elektrolytisch hergestellter aus einer Bombe benutzt.

Stickstoff (zum Ausspülen beim Erkalten): Bei den ersten Versuchen kam Bombenstickstoff zur Anwendung, wie er bei der Zerlegung von Koksofengas gewonnen wird. Doch machte sich sein Methangehalt unangenehm bemerkbar, indem das Methan nämlich auch das Eisen kohlte. Deshalb wurde später nur Stickstoff benutzt, der nach Linde aus Luft gewonnen war.

Die zu untersuchenden Eisenoxyde und ihre Mischungen mit anderne Oxyden sind im allgemeinen durch Kalzination des Nitrates oder der Nitratgemische hergestellt. Soweit andere Ausgangssubstanzen benutzt sind, ist es bei den Versuchen bemerkt. Die Kalzination wurde immer gleichmäßig ausgeführt. Das Nitrat bzw. die Gemische wurden in einer Porzellanschale über offener Flamme in ihrem Kristallwasser geschmolzen und so lange eingedampft bis harte Brocken entstanden waren. Dabei entwich der größte Teil der Salpetersäure. Nun wurde im Achatmörser ganz fein gepulvert und das feine Pulver in einem Porzellantiegel, der in einem Aluminiumblock stand, auf 350° erhitzt. Dabei bildeten sich wieder kleine Klümpchen, die durch nochmaliges Pulvern beseitigt wurden. Das entstandene Pulver war etwas hygroskopisch und mußte vor jedem Versuch nochmal getrocknet werden.

Nach Berücksichtigung aller beschriebenen Bedingungen verlief ein Versuch sodann wie folgt:

Das Supremaxröhrchen wurde an einer Seite ausgezogen und vom weiten Ende aus ein dichter Glaswollestopfen eingedrückt. Nachdem auf diesen nun eine gewogene Menge des Eisenoxydpulvers aufgeschichtet war, wurde es durch einen weiteren dichten Glaswollepfropfen festgelegt und das andere Ende des Röhrchens ausgezogen. Dann konnte das Gewicht: Eisenoxyd + Röhrchen + Glaswolle festgestellt werden. Zur letzten Trocknung wurde es im elektrischen Ofen bei 400° mit Stickstoff ausgespült, im Stickstoffstrom erkalten gelassen und gewogen.

Sollte nun mit Wasserstoff behandelt werden, so wurde das Röhrchen durch einen kleinen Schlauch mit der Zuleitung (Glas an Glas) verbunden. Nach etwa 5 Minuten Anheizens wurde der Gasstrom angestellt. Die Dauer des Versuchs betrug gewöhnlich 2 Stunden, war aber, wenn möglich, größer. Während das Gas durchgeleitet wurde, also auch beim Ausspülen später, war das freie Ende des Reaktionsröhrens durch einen kleinen Gummischlauch mit einem kleinen, mit Wasser gefüllten Kaliapparat verbunden, der hier nur als Blasenzähler diente. Bei Abbruch des Versuchs wurde das Röhrchen nach Abstellen des Gasstroms schnell aus dem heiß bleibenden Ofen herausgezogen und außen sofort mit einer Stickstoffleitung verbunden, wo es bei strömendem Gas in etwa 20 Minuten erkaltete.

Bei Versuchen mit Kohlenoxyd war die Arbeitsweise dieselbe, der Kaliapparat enthielt aber statt Wasser 50% Kalilauge und ein Chlorkalziumrohr. Die bei der Reaktion gebildete Kohlensäure wurde darin gewogen.

Orientierende Versuche.

Verhalten von Wasserstoff gegen Eisenoxyd.

Versuch C.

Ausgangssubstanz: Fe_2O_3 hergestellt durch Erhitzen von Ferrooxalat auf 350°.

	Temperatur, bei der mit Wasserstoff reduziert wurde		
	300°	325°	350°
Einwage in g	0,7200	0,7756	0,7118
% Abnahme in der			
1. Stunde mit H_2	4,36	4,60	5,70
2. Stunde mit H_2	0,25	0,28	0,53 ?
3. Stunde mit H_2	0,17	0,34	1,69

Ein ähnliches Bild der schwachen Reduktionswirkung von Wasserstoff gibt

Versuch D.

Ausgangssubstanz: Fe_2O_3 durch Kalzination von Ferrinitrat (Kahlbaum) hergestellt.

	350°	375°	400°
Einwage in g	1,5720	1,7350	1,5368
Abnahme in % der Einwage für die			
1. Stunde der Red.	5,88	5,93	6,55
2. Stunde der Red.	0,59	0,73	2,11
3. Stunde der Red.	0,37	0,27	0,57

Die Ergebnisse sind noch nicht exakt, zeigen aber doch, daß Wasserstoff bei 275° kaum Sauerstoff der Bodensubstanz zu entziehen vermag.

Es wurde dazu übergegangen nur noch mit Kohlenoxyd zu reduzieren. Zuerst folgen deshalb Versuche, die überhaupt etwas über die Reaktionsfähigkeit des Kohlenoxydes gegen Eisenoxyd verschiedener Provenienz aussagen können. Bei diesen wie allen folgenden Versuchen entspricht die Art der Berechnung nicht den Tatsachen. Nach Schenck bildet sich ja bei der Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd kein met. Eisen, sondern gleich Carbid Fe_3C. Trotzdem wird immer das durch Reduktion gebildete Eisen errechnet. Dies geschieht, um den Kohlenstoff darauf beziehen und so die eventuelle Existenz eines bisher unbekannten Carbides nachweisen zu können.

Verhalten von Kohlenoxyd gegen Eisenoxyd.

Versuch 5.

Ausgangsmaterial: Fe_2O_3 aus Ferrinitrat.

Die Zahlen in der Tabelle A und B zeigen, daß Kohlenoxyd schon bei 225° deutlich mit Fe_2O_3 reagiert. Bei 275° ist die Reduktion schon beträchtlich und geht scheinbar nach einem starken Anstieg zu Anfang gleichmäßig weiter.

Tabelle A zu Versuch 5.

Es wurde Eisenoxyd, hergestellt aus Nitrat, in vier Intervallen zu je zwei Stunden mit Kohlenoxyd reduziert bei verschiedener Temperatur.

225°	250°	275°	350°	375°	400°
		Einwage			
2,0415	2,1820	2,1294	2,2018	1,7114	1,9850
		Abnahme nach je zwei Stunden in mg.			
79,4	96,6	105,6	156,2	123,0	136,0
2,0	7,2	40,8	44,0	78,0	33,4
3,8	14,2	37,0	68,2	68,2	40,2
4,6	14,2	37,8	75,0	65,4	55,6
		Kohlensäure gewogen nach je zwei Stunden in mg.			
262,2	317,0	403,6	594,2	474,2	531,4
24,4	76,6	280,2	387,4	463,4	198,2
28,6	105,5	244,3	603,6	450,2	262,6
33,4	112,0	252,8	218,8	400,6	315,8
		errechnete Reduktion in % Einwage			
4,23	4,79	5,79	8,20	8,30	8,10
0,24	0,75	3,15	3,80	6,70	2,50
0,32	1,13	2,78	5,9	6,3	3,2
0,38	1,17	2,87	3,5	5,7	4,4.

Versuch 2.

Ausgangsmaterial: Eisenhydroxyd, hergestellt durch Fällen einer 15% Ferrinitratlösung bei 60° mit 5 n Ammoniak. Der Niederschlag wurde fünfmal mit heißem Wasser dekantiert, abgesaugt und erst bei 80° 24 Stunden, dann bei 120° 36 Stunden getrocknet und gepulvert. Eisenoxyd aus Hydroxyd zeigt also dieselben Eigenschaften wie das aus Nitrat hergestellte. Nur die Reduktionsgeschwindigkeit bei 350° ist wesentlich geringer, was ein genauer Versuch (22) bestätigt.

Tabelle B zu Versuch 2.

Es wurde Eisenoxyd, hergestellt aus Hydroxyd, in vier Intervallen zu je zwei Stunden mit Kohlenoxyd reduziert.

	350°	375°	400°
Einwage	1,5914	1,8054	2,3342
Abnahme in mg	84,6	102,6	170,8
	0,4	5,6	13,4
	3,6	6,2	23,6
	1,8	4,2	11,2
CO_2 gewogen	316,6	530,8	735,9
	82,4	124,2	252,6
	25,0	39,0	94,4
	20,2	46,8	93,2
Reduktion in %	7,9	8,6	10,1
	0,9	1,4	2,3
	0,4	0,6	1,1
	0,3	0,6	1,0

Abhängigkeit der Reduktion von der Strömungsgeschwindigkeit.

Die anfänglich so starke Reduktion und ihr scheinbar gleichmäßiger Weiterverlauf ließ es wissenswert erscheinen, wie die weitere Reduktion verläuft. Deshalb wurde in den folgenden Versuchen bis zu Ende reduziert. Dabei zeigte es sich, daß die erhaltenen Werte für die Reduktion stark schwankten je nach Einwage und Strömungsgeschwindigkeit. Ein Vergleichsversuch bei 275° zeigte tatsächlich eine bedeutende Abhängigkeit der Reduktion. Die Strömungsgeschwindigkeit war konstant 1 l pro Stunde, nur die Einwage wurde variiert. Dabei wurden bei 0,5 g Einwage Fe_2O_3 eine Gewichtsabnahme durch Reduktion von 27,4%, bei 1,0 g Einwage von 22,3% und bei 2 g Einwage von 13,0% erzielt.

Die Versuche zur Reduktion von Eisenoxyd.

Da eine Strömungsgeschwindigkeit von 1 Liter, wie sie hier angewandt wurde, gerade noch zulässig war für die kleinen Kaliapparate, konnte ich sie weiter beibehalten. Zur Norm für die Einwage schien

1 g geeignet. Die folgenden Versuche sind also alle mit einer Strömungsgeschwindigkeit von einem Liter pro Stunde und einer Einwage von 1 g Eisenoxyd gemacht. Enthielt das Eisenoxyd Zusätze, wurde die Einwage so bemessen, daß immer 1 g Eisenoxyd zur Reaktion vorhanden war. Die Temperatur betrug bei allen Versuchen zur Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd 275°.

Zur Erklärung der Berechnungsweise, die besonders bei den Versuchen mit Zusätzen etwas kompliziert war, sei als Beispiel die Ausrechnung der Versuchsresultate für das erste Versuchsintervall des Versuches 20 gegeben.

Versuch 20.

Eisenoxyd + Kupferoxyd.
76,3% Fe 78,7% Fe_2O_3
23,7% Cu 21,3% CuO

Einwage	1,1198 g
— Trockenverlust	0,0178 g
Tatsächliche Einwage	1,1020 g.

Das Reaktionsröhrchen enthält also:

$1{,}1020 \cdot 78{,}7 \cdot 10 = 867{,}3$ mg Fe_2O_3.
$1{,}1020 \cdot 21{,}3 \cdot 10 = 234{,}7$ mg CuO.

Die Abnahme bis zur vollständigen Reduktion müßte also betragen

für das Fe_2O_3 $867{,}3 \cdot 0{,}300 = 260{,}7$ mg
„ „ CuO $234{,}7 \cdot 0{,}201 = 47{,}2$ mg

und für den Übergang von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 $\frac{867{,}3 \cdot 3{,}34}{100} = 28{,}0$ mg.

Die Abnahme in der ersten Viertelstunde betrug 94,0 mg, Kohlensäure gewogen 280,8 mg · Reduktion $x = \frac{280{,}8 + 3{,}67 \cdot 94{,}0}{6{,}42} = \frac{280{,}8 + 344{,}0}{6{,}42} = \frac{624{,}8}{6{,}42} = 97{,}5$ mg; $\frac{97{,}5}{1102} \cdot 100 = 8{,}9\%$ der Gesamteinwage.

Von der Gesamtreduktion ist die für das leicht reduzierbare Kupferoxyd abzuziehen, um zu der Reduktion des Eisenoxydes zu kommen

97,5
— 47,2
50,3 Reduktion des Eisenoxydes

$\frac{50{,}3}{867{,}3} \cdot 100 = 5{,}8\%$ der Einwage an Fe_2O_3.

Die gebildete Menge Eisen läßt sich erhalten durch Subtraktion der Abnahme für den Übergang vom Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 von der Reduktion des Fe_2O_3 und Umrechnung auf Eisen. Gebildetes Fe $= (50{,}3—28{,}0) \cdot \frac{3\,Fe}{4\,O} = 22{,}3 \cdot 2{,}62 = 56{,}2$ mg. Der abgelagerte Kohlenstoff = Reduktion — gewogene Abnahme beträgt $97{,}5 — 94{,}0 = 3{,}5$ mg.

Als Grundlage für spätere Vergleichsversuche sollte das Ergebnis von Versuch 19 dienen. Es wurde gewonnen mit einem Eisenoxyd, das wie oben beschrieben durch vorsichtige Kalzination von reinstem Ferrinitrat (Kahlbaum) hergestellt war. In Tabelle 1a sind die Daten für die Reduktion mit Kohlenoxyd.

Tabelle 1a.
Einwage 0,9966 g Fe_2O_3 Temp. 275°

Versuchsdauer in Stunden	Abnahme in mg pro Versuchsinterwall	CO_2 in mg pro Versuchsinterwall	Reduktion für Fe_2O_3 in mg	Reduktion in % bezogen auf Fe_2O_3 eingewogen	Fe durch Reduktion gebildet in mg	C abgelagert in mg	$\frac{\Sigma C}{\Sigma Fe} \cdot 100$
½	41,2	129,6	43,8	4,4	27,7	2,6	9,4
2	31,8	216,0	50,3	5,0	132,8	18,5	13,1
8	83,6	609,8	149,5	15,0	391,5	65,9	16,0
10	7,4	75,0	16,0	1,6	41,8	8,6	16,1
13	5,8	84,4	17,5	1,8	45,8	11,7	16,8
20	—1,0	121,8	17,8	1,8	46,6	18,8	18,4
26	—4,6	45,6	4,5	0,5	11,7	9,1	19,4
28	—2,0	16,4	1,4	0,1	3,7	3,4	19,8

Die letzte Spalte zeigt wie das Verhältnis von Kohlenstoff zu Eisen im Bodenkörper dauernd steigt. Interpoliert man nun graphisch die Menge des Kohlenstoffes, die wohl als Carbid gebunden sein kann, wie es im allgemeinen Teil dargelegt wurde, so findet man etwa 70 mg. Insgesamt waren durch Reduktion gebildet 701,6.

C : Fe also 100 : 10.

Es wurde nun versucht durch Kohlung eines durch Reduktion mit Wasserstoff gewonnenen Eisens zu demselben carbidhaltigen Bodenkörper zu kommen. Wie Tabelle 1b zeigt, nimmt es aber nicht einmal den für die Bildung von Zementit (7,16) nötigen Kohlenstoff auf.

Tabelle 1b.
Einwage 717,0 mg Eisen. Temp. 277°.

Versuchsdauer in Stunden	Zunahme in mg	CO_2 gewogen in mg	abgelagerter Kohlenstoff in mg	$\frac{\Sigma C}{\Sigma Fe} \cdot 100$
2	32,2	122,8	32,9	4,6
4	5,4	22,4	5,8	5,4
6	3,0	8,6	3,0	5,8
8	3,0	8,6	2,6	6,1
10	3,4	6,0	2,4	6,5

Bei den nun folgenden Versuchen ist diese Bestimmung ebenfalls ausgeführt worden, ergab aber immer dasselbe Resultat.

Nachdem so ein Vergleichsobjekt gefunden war, konnte dazu übergegangen werden, die Beeinflussung von Reduktionsgeschwindigkeit und Kohlung durch Zusätze zu studieren.

Versuch 20.

Ein Gemisch von Eisennitrat und Kupfernitrat lieferte durch Kalzination ein Oxydgemisch mit rund 20% Cu. Eine gravimetrische Bestimmung des Eisens ergab 78,7% Fe_2O_3

Tabelle 2.
Einwage 1,1020 g. Oxydgemisch Temp. 275°.

Versuchsdauer in Stunden	Abnahme in mg pro Versuchsintervall	CO_2 gewogen in mg pro Versuchsintervall	Reduktion für Fe_2O_3 in mg	Reduktion in % bezogen auf Fe_2O_3 eingewogen	Fe gebildet in mg	C abgelagert in mg	$\frac{\Sigma C}{\Sigma Fe} \cdot 100$
0,25	94,0	280,8	50,3	5,8	56,2	3,5	6,2
1	20,4	142,8	33,9	3,9	88,7	13,5	11,7
3	71,8	482,2	116,2	13,4	302,2	44,4	13,3
4	15,2	107,8	25,5	2,9	66,8	10,3	13,7
5	8,0	68,8	15,3	1,8	40,2	7,3	14,0
9	8,8	134,8	26,9	3,1	70,4	18,1	15,4
12,5	—4,2	39,4	3,7	0,4	10,2	7,9	16,4
14,5	—3,0	15,6	0,7	0,1	1,8	3,7	16,8

Die graphische Interpolation ergibt für den als Carbid gebundenen Kohlenstoff etwa 79 mg. Fe : C = 100 : 12,6.

Versuch 21.

Das Eisenoxyd sollte nur 2% Cu enthalten.
Analyse 97,9% Fe_2O_3.

Tabelle 3a.
Einwage 1,0746 g Oxydgemisch. Temp. 275°.

Versuchsdauer in Stunden	Abnahme in mg pro Versuchsintervall	CO_2 gewogen in mg pro Versuchsintervall	Reduktion für Fe_2O_3 in mg	Reduktion in % bezogen auf Fe_2O_3	Fe gebildet in mg	C abgelagert in mg	$\frac{\Sigma C}{\Sigma Fe} \cdot 100$
0,25	46,8	151,6	45,9	4,4	28,3	3,2	11,3
1	47,6	268,0	69,0	6,6	180,5	21,4	11,8
2,5	72,0	461,0	113,0	10,8	295,8	41,0	13,0
3,0	8,8	64,8	15,2	1,5	39,7	6,4	13,2
5,0	27,4	214,8	49,2	4,8	128,5	21,8	13,9
8,0	7,4	94,0	18,9	1,8	49,5	11,5	14,6
9,5	0,2	30,0	5,8	0,6	15,2	5,6	15,0
13,5	—5,8	33,4	1,9	0,2	5,1	7,7	16,0

Die graphische Interpolation ergibt etwa 81 mg.
Fe : C = 100 : 10,8.

Tabelle 3 b.
Einwage 1,0346 g Oxydgemisch, Temp. 275°.

Versuchsdauer in Stunden	Abnahme in mg pro Versuchsintervall	CO_2 in mg pro Versuchsintervall	Reduktion für Fe_2O_3 in mg	Reduktion in % bezogen auf Fe_2O_3	Fe gebildet in mg	C abgelagert in mg	$\frac{\Sigma C}{\Sigma Fe} \cdot 100$
2	138,2	696,2	187,5	18,1	390,6	49,3	12,6
3,5	42,6	253,9	55,1	5,5	144,2	23,1	13,5
6,2	26,8	237,6	52,4	5,2	137,2	25,6	14,6
8,2	2,2	53,6	9,6	1,0	25,2	7,4	15,1
10,0	—1,6	23,0	2,7	0,3	7,1	4,3	15,6
14	—6,8	43,6	2,8	0,3	7,4	9,6	16,8

Die graphische Interpolation ergibt 86 mg.
Fe : C = 100 : 12,1.

Versuch 22.

Es wurde reines Eisenhydroxyd benutzt, das durch Fällung von Eisennitrat mit Ammoniak hergestellt, sehr sauber ausgewaschen und langsam bei bis 400° steigender Temperatur getrocknet war. Der Versuch wurde nicht ganz zu Ende geführt, weil die Reduktion außerordentlich langsam vonstatten ging und eine Reduktion bis zum Ende keine neuen Erkenntnisse versprach.

Tabelle 4.
Einwage 1,0056 g Fe_2O_3. Temp. 275°.

Versuchsdauer in Stunden	Abnahme in mg pro Versuchsintervall	CO_2 in mg pro Versuchsintervall	Reduktion für Fe_2O_3 in mg	Reduktion in % bezogen auf Fe_2O_3	Fe gebildet in mg	C abgelagert in mg	$\frac{\Sigma C}{\Sigma Fe} \cdot 100$
0,25	32,2	92,8	32,2	3,2	0	0	
1	6,6	27,6	8,1	0,8	3,7	1,5	4,0
6	39,2	222,4	57,2	5,7	149,8	18,0	11,5
8	14,8	102,0	24,4	2,4	63,8	9,6	12,5
13	37,8	250,0	60,7	6,0	158,8	22,9	13,2
16	10,4	154,4	30,0	3,0	78,6	19,6	15,2
21	20,8	149,6	35,2	3,5	92,2	14,4	15,3
25	9,4	93,6	20,0	2,0	52,4	10,6	15,7
31,5	9,0	117,8	23,5	2,3	61,6	14,5	16,4

Versuch 23.

Einwage: Eisenoxyd + Zinkoxyd.

Die Analyse ergab 76,6% Fe_2O_3.

Tabelle 5. Einwage 1,2336 g Oxydgemisch mit 23,4% ZnO. Temp. 275°.

Versuchsdauer in Stunden	Abnahme in mg pro Versuchsintervall	CO_2 in mg pro Versuchsintervall	Reduktion für Fe_2O_3 in mg	Reduktion in % bezogen auf Fe_2O_3	Fe gebildet in mg	C abgelagert in mg	$\frac{\Sigma C}{\Sigma Fe} \cdot 100$
2	62,2	194,4	65,7	7,0	89,5	3,5	3,9
4	21,8	139,6	34,2	3,6	89,7	12,4	8,9
9	52,8	351,6	85,2	9,0	222,8	32,4	12,0
11	12,6	99,6	22,7	2,4	59,5	10,1	12,8
12,75	8,4	63,4	14,7	1,6	38,5	6,3	13,0
14,75	6,6	67,6	14,3	1,5	37,5	7,7	13,5
16,75	6,2	57,8	12,6	1,3	33,8	6,4	13,8
24,25	9,8	158,4	30,4	3,2	79,8	20,6	15,2
30,25	—2,0	56,0	7,6	0,8	19,9	9,6	16,3
32,25	—3,0	13,4	0,4	0,04	4,2	3,4	16,7

Durch graphische Interpolation ergibt sich die an das Eisen gebundene Menge Kohlenstoff zu 61 mg.

Fe : C = 100 : 9,1.

Versuch 29.

Die Einwage bestand aus einem Gemisch von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Zinkoxyd, in dem sich 75% Fe, 2% Cu und 23% Zn auf Metall bezogen befanden.

Eine Analyse ergab 77,4% Fe_2O_3.

Tabelle 6. Einwage 1,1988 g Oxydgemisch. Temp. 275°.

Versuchsdauer in Stunden	Abnahme in mg pro Versuchsintervall	CO_2 gewogen in mg pro Versuchsintervall	Reduktion für Fe_2O_3 in mg	Reduktion in % bezogen auf Fe_2O_3	Fe gebildet in mg	C abgelagert in mg	$\frac{\Sigma C}{\Sigma Fe} \cdot 100$
0,25	40,6	118,8	37,1	4,0	16,0	1,1	6,9
3,0	44,4	271,8	67,7	7,3	177,2	23,3	12,6
10,0	31,0	399,0	80,0	8,6	209,5	49,0	18,2
13,0	24,0	184,2	42,5	4,6	111,4	18,5	17,8
15,0	6,6	86,4	17,2	1,9	45,2	10,6	18,3
23,5	4,4	174,4	29,7	3,2	77,8	25,3	20,0
27,5	—4,6	56,4	6,2	0,7	16,2	10,8	21,2
30,5	1,4	35,8	6,4	0,7	16,7	5,0	21,4
32,5	—1,8	16,4	1,5	0,1	3,9	3,3	21,7
37,5	—3,6	37,6	3,8	0,4	10,0	7,4	22,5
39,5	—2,6	13,0	0,7	0,1	1,8	3,3	22,9

86 mg findet man bei der graphischen Interpolation

$$Fe : C = 100 : 12{,}5.$$

Versuche zur Wasserdampfoxydation des durch Kohlenoxyd reduzierten Eisenoxydes.

In einer besonderen Apparatur wurde die Oxydation eines mit Kohlenoxyd reduzierten Eisenoxydes vorgenommen. Um einen guten regulierbaren Strom von reinem Wasserdampf zu erhalten, hat K. V. Otto eine Apparatur ausgebildet, die auch hier benutzt wurde [1]).

Zwei Versuche 8 und 9 zeigten, daß sich mit Kohlenoxyd reduziertes Eisenoxyd sehr leicht mit Wasserdampf oxydieren läßt und zwar fast bis zum Eisenoxyduloxyd.

Der Versuch verlief wie folgt: der Wasserdampf wurde erzeugt durch Reduktion von CuO mit Wasserstoff. Ohne sich irgendwo kondensieren zu können wurde er durch die Reaktionsröhrchen geleitet. Hier oxydierte er das Eisen bzw. Eisencarbid zu Eisenoxyduloxyd und Kohlensäure. Dabei entstand Wasserstoff, der noch Carbid hydrieren konnte: deshalb war Vorsorge getroffen, daß auch ev. hydrierter Kohlenstoff gefaßt werden konnte. Am Austrittsende des Reaktionsröhrchens schlossen sich deshalb zwei Chlorkalzium U-Röhrchen an, dann folgte ein mit Kupferoxyd beschicktes Rohr in einem Verbrennungsofen, wieder ein Chlorkalzium U-Röhrchen und ein Kaliapparat. Es gelang aber trotzdem nicht allen abgetriebenen Kohlenstoff zu erfassen; denn es entstanden durch Hydrierung des Carbides auch sich leicht kondensierende Kohlenwasserstoffe, die im ersten U-Röhrchen festgehalten wurden.

		8. Fe_2O_3 aus Nitrat	9. Fe_2O_3 aus Hydroxyd
Reduktion	Einwage	1,9172 g	2,4746 g
	Abnahme bei Reduktion mit CO in 25 Stunden bei 275°	0,3128 g	0,3050 g
	CO_2 gewogen	1,8826	1,9286 g
	Reduktion gesamt in mg	472,1 mg	474,8 mg
	Reduktion in %	23,5%	21,5%
	mg Fe	1057,0 mg	1048,0 mg
	% Fe	81,3%	73,1%
	C abgelagert in mg	159,3	169,8

Oxydation.

Versuch 8 Fe_2O_3 aus Nitrat.

a) Übergeleitet in zwei Stunden bei 274° 6,5 Liter Wasserdampf.

Oxydationszunahme des Reaktionsröhrchens betrug 333,2 mg. Dazu wäre zu addieren der Gewichtsverlust, den das Röhrchen durch Oxydation und Hydrierung des Kohlenstoffs erlitten hat.

[1]) Siehe Dissertation von K. V. Otto, Münster i. W. 1929.

Gewogen 223,4 mg CO_2 = 60,9 mg C.

Die Oxydationszunahme beträgt also 333,2 + 60,9 = 394,1 mg. Die Gesamtreduktion war 472,1 mg = 23,5%. Es bleibt also ein unreduzierter Rest von 472,1 — 394,1 = 78,0 mg = 3,98%.

b) Nun wurde nochmal 2 Stunden mit 5,6 Litern Wasserdampf bei 274° behandelt.

Gewogene Oxydationszunahme . . . . 3,4 mg
„ CO_2 24,6 mg = ... 6,8 mg C
Tatsächliche Oxydationszunahme . . .10,2 mg

Insgesamt beträgt also die Oxydationszunahme in 4 Stunden 394,1 + 10,2= 404,3.

Es bleiben also für Reduktion 472,1 — 404,3 = 67,8 mg = 3,4%.

Ein ähnliches Bild ergibt die Oxydation des Röhrchens von Versuch 9.

Hier blieb nach 2 × 2 Stunden Oxydation noch ein Rest von 4,07%.

Die Versuchsresultate sind nicht ganz genau, weil der Kohlenstoff sich nicht alle fassen ließ, zeigen aber deutlich, daß Wasserdampf die untersuchten Bodenkörper leicht oxydiert.

Lebenslauf.

Ich wurde am 15. Juli 1903 in Berlin-Wilmersdorf geboren und bestand nach 12jährigem Schulbesuch Ostern 1922 am Helmholtz-Realgymnasium in Essen die Reifeprüfung. Meine ersten vier Semester vom S.-S. 1922 bis W.-S. 1923/24 studierte ich in Freiburg i. Br. Vom S.-S. 1924 bis W.-S. 1926/27 blieb ich in München und bestand Juni 1925 mein erstes und Januar 1927 mein zweites Verbandsexamen. Die Zeit von Januar 1927 bis Januar 1929 hab ich in Dortmund-Eving damit zugebracht, um unter Leitung von Prof. Dr. W. Gluud meine Doktorarbeit zu machen.